

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月26日 (26.08.2004)

PCT

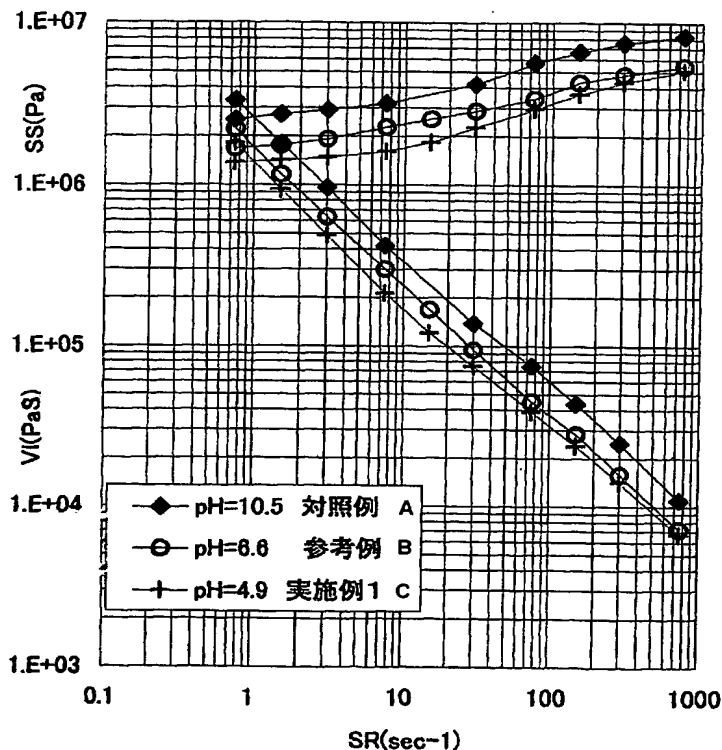
(10) 国際公開番号
WO 2004/072995 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01F 1/117, C01G 49/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001578
- (22) 国際出願日: 2004年2月13日 (13.02.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-037158 2003年2月14日 (14.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 同和鉱業株式会社 (DOWA MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8282 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 Tokyo (JP). 日本井柄工業株式会社 (NIPPON BENGARA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒709-0506 岡山県和気郡佐伯町塩田307 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 千田 正康 (SENDA, Masayasu) [JP/JP]; 〒100-8282 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 末永 真一 (SUENAGA, Shinichi) [JP/JP]; 〒100-8282 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 片山 英紀 (KATAYAMA, Hideki) [JP/JP]; 〒100-8282 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和鉱業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 和田 憲治 (WADA, Kenji); 〒162-0065 東京都新宿区住吉町8-10 ライオンズマンション市ヶ谷601号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: FERRITE MAGNETIC POWDER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: フェライト磁性粉およびその製法



A ...COMPARATIVE EXAMPLE
B ...REFERENCE EXAMPLE
C ...EXAMPLE 1

(57) Abstract: A ferrite magnetic powder having an alkaline earth metal as its component for use in a bonded magnet containing a rubbery resin as a binder which has a chlorine content of 0.05 wt % or less and exhibits a powder pH of less than 6; and a method for producing the ferrite magnetic powder, which comprises pulverizing a fired product of a ferrite composition comprising an alkaline earth metal as its component, subjecting the resultant powder to an annealing treatment for removing the strain in crystals, dispersing the annealed powder into water, neutralizing the dispersion with a mineral acid, adding a dispersing agent to it, and subjecting the dispersion to solid-liquid separation, followed by vacuum drying, to produce a ferrite magnetic powder having a chlorine content of 0.05 wt % or less and exhibiting a powder pH of less than 6.

(57) 要約: アルカリ土類金属を構成成分とするフェライト磁性粉であって、塩素含有量が0.05重量%以下で、粉体pHが6未満であり、ゴム樹脂をバインダーとして固定されるボンド磁石用のフェライト磁性粉である。この磁性粉を製造するには、アルカリ土類金属を構成成分とするフェライト組成の焼成品を粉砕したあと結晶歪みを除去するためのアニール処理を行い、このアニールを経た粉体を水系媒体中に分散させて鉱酸で中和処理し、次いで分散剤

を添加したあと固液分離し減圧乾燥して、塩素含有量が0.05重量%以下で粉体pHが6未満のフェライト磁性粉を得る。



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

フェライト磁性粉およびその製法

技術分野

本発明は、ゴム系樹脂バインダーで固定されるボンド磁石用のフェライト磁性粉およびその製法に関する。

従来技術

バインダーとしてゴム系樹脂を用いるゴム系ボンド磁石では、使用する磁性粉の特性はもとより、ゴム系バインダーへの磁性粉の充填率の多寡が磁気特性に大きく影響する。ゴム系バインダー中での磁性粉の充填率は、磁性粉の粒径や粒度分布、粒子の形状や表面形態、ゴム系バインダーの種類等の様々な因子に影響されるが、基本的には、ゴム系バインダーの本来の性質を変質させることなく且つゴム系バインダーとのなじみが良い磁性粉であることが肝要である。本明細書において、ゴム系バインダーの本来の性質を劣化させないような磁性粉の性質を「磁性粉の非反応性」と呼び、ゴム系バインダーとのなじみ性を「磁性粉の親和性」と呼ぶ。

磁性粉の非反応性・親和性が良くないと、ゴム系バインダーとの混練時或いは混練物（コンパウンド）の成形時に粘性が高くなって流動性が低下し、このために機械的ストレスが磁性粒子に加わることになる。機械的ストレスが磁性粒子に加わると歪みが発生し、保磁力を低下させる。

フェライト磁性粉の非反応性・親和性は、例えば混練物の粘度やせん断応力の測定によって評価することができる。粘度やせん断応力が小さいほど、樹脂との非反応性・親和性（相溶性）が良好であると言える。

特許文献1には、フェライト組成の焼成品を粉碎したあと、アニール処理して得たpH 9以上のフェライト磁性粉を水中に懸濁させ、この懸濁液に炭酸ガスを吹き込むことにより、炭素含有量が0.010～0.040重量%でpHが6～

9 未満のフェライト磁性粉が得られると教えており、このものは、樹脂系バインダーとの非反応性・親和性に優れると記載されている。さらに、特許文献 1 は、炭酸ガス吹き込みに代えて鉍酸を添加する中和処理では、その乾燥品には凝集が起こり、かなり強度のある解砕処理を必要とし、この場合には内部歪みの発生を皆無にすることは困難であると教示している。

特許文献 2 には、同じくアニールを経たフェライト磁性粉を CO_2 源と攪拌下に接触させることにより、炭素含有量が 0.015～0.080 重量%で pH が 7～10 未満のフェライト磁性粉が得られると教えており、このものは、樹脂系バインダーとの非反応性・親和性に優れると記載されている。

特許文献 1 特開 2001-160506 号公報

特許文献 2 特許第 3294507 号公報

発明が解決しようとする課題

ゴム系ボンド磁石は可撓性である点で機器への装着に柔軟に対応できるという特徴があり、例えばシート状のゴム系ボンド磁石であれば、曲面のある箇所でもその曲面に沿って当該シートを装着できる。このようなボンド磁石の弾性的（靱性的）な性質が磁性粉の性質に由来して劣化することがある。ゴム系ボンド磁石のこのような成形品特性の劣化性を磁性粉側からの因子としての報告された例はない。

ゴム系ボンド磁石において、所定の形状に成形されたあとの成形品が、その靱性が劣化したり形状が変化すると、一般に磁気特性の劣化を引き起こす。例えばゴム系ボンド磁石の特性を生かして、シート状成形品を曲面形状に沿って曲げ変形しながら装着した場合、ひび割れが発生したりすると、ボンド磁石のそのものの機能が低下することがある。これまで、ボンド磁石成形後の長寿命化における磁性粉側からの対策は、これまで具体化されていない。

したがって、本発明は、ボンド磁石成形後における磁気特性の劣化を起こす磁性粉側からの原因を明らかにし、その原因を除去したゴム系ボンド磁石用のフェライト系磁性粉を得ることにある。

発明の開示

前記の課題は、アルカリ土類金属を構成成分とするフェライト磁性粉であって、塩素含有量が0.05重量%以下であり、粉体pHが6未満であるフェライト磁性粉によって達成できることがわかった。このような磁性粉を得るには、アルカリ土類金属を構成成分とするフェライト組成の焼成品を粉砕したあと結晶歪みを除去するためのアニール処理を行い、このアニールを経た粉体を水に分散させて鉍酸で中和処理し、次いで分散剤を添加したあと固液分離し減圧乾燥するのがよい。分散剤を添加した場合に減圧乾燥すると、減圧しない場合に比べて凝集防止の効果が高まることがわかった。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に従うフェライト磁性粉をゴム系バインダーと混練したコンパウンドについて、ずり速度を変えた場合の粘性とせん断応力の変化を、対照例や比較例のものと対比して示した図である。

発明の好ましい態様

フェライト磁性粉は、その成分組成や粒子形態には種々のものがあるが、その製法は、乾式法の場合には、一般に、原料配合→造粒→焼成→粉砕→水洗・脱水→乾燥→解砕→アニール→製品の諸工程からなる。最終工程の「アニール」は焼成後の粉砕時（さらには乾燥後の解砕時）に発生した結晶歪みを除去するためのものである。粉砕時や解砕時に発生した結晶歪みは磁気特性とくに保磁力を低下させるからである。このアニール工程を経ると、フェライト磁性粉のpHは10～12程度となり、強アルカリを呈するようになる。このpH値の上昇は、アルカリ土類金属を含有するフェライト磁性粉の場合に特に顕著となる。

フェライト磁性粉がこのように強アルカリを呈すると、ゴム系バインダーを変質させ、コンパウンドの粘性や流動性に大きな悪影響を及ぼす。また、このアニール工程を経たフェライト磁性粉は、添加物ならびに原料の不純物成分等からの残留成分が検出される。その残留成分が混練・成形後にゴム系ボンド磁石の劣化に寄与する要因となることがあるが、そのうち、塩素が特に悪い影響を与えるこ

とがわかった。

本発明によれば、アニールされたフェライト磁性粉を先ず水中に懸濁させ、好ましくはよく攪拌し、これに鉍酸を添加する。この処理によって、当該磁性粉に同伴する塩素は殆ど無害の水準にまで低下させることができ、しかも粉体 pH を 6 未満にまで下げることによって、ゴム系ボンド磁石の成形品の品質劣化を防止できることがわかった。鉍酸としては、硫酸の使用が好ましい。

鉍酸を用いてアニール粉の懸濁液を中和すると、固液分離したあとの乾燥時に凝集しやすくなるが、適切な凝集防止処理を施すと、乾燥時の凝集を回避できることがわかった。凝集防止処理は、一般的には、吸着水の少ない無機物の添加、脂肪酸アミド系やフッ素化脂肪酸などの固着防止剤の添加、さらにはシリカ系表面処理剤や界面活性剤による表面処理などが考えられるが、本発明による凝集防止処理は、乾燥工程前に分散剤（界面活性剤）を添加し、固液分離後の乾燥工程を減圧下で行なうことで凝集の発生を防ぐことを内容とする。

このようにして、アニール後のフェライト磁性粉に対して、水中で湿式処理されたあとの乾燥品は塩素含有量が 0.05 重量%以下、好ましくは 0.02 重量%以下で粉体 pH が 6 未満となり、このものは、ゴム系バイダーとの非反応性・親和性が良好で、且つその成形品の折り曲げ強度を向上させることができる。この結果、ゴム系ボンド磁石の特徴を経年持続して維持することができる。

ここで、フェライト磁性粉の pH 値は J I S K 5101 の測定法に従って得られるものを意味する。本発明が対象とするフェライト磁性粉は、その成分組成が限定されるものではないが、アルカリ土類金属を構成成分とするフェライト磁性粉に対して特に有益である。このフェライト磁性粉を固定するためのゴム系バインダーについても、ゴム系のものであれば特に制限はないが、加硫可能なゴム例えば N B R（アクリロニトリル・ブタジエン系ゴム）、E P D M（エチレン・プロピレン・ジエンモノマーゴム）や、ゴム弾性を有する熱可塑性樹脂例えば C P E（塩素化ポリエチレン、可塑化 P V C（可塑化塩化ビニール樹脂）、E V A（エチレン・酢酸ビニル共重合体）等が適用可能であり、さらにクロルスルホン化ポリエチレン、シリコンゴムなども使用可能である。

実施例

〔実施例 1〕

酸化鉄と炭酸ストロンチウムをモル比 5 : 7.5 になるように秤量して混合し、これを水で造粒し、乾燥後、炉中 1290℃で4時間焼成した。この焼成品を粗砕し、さらにウェットミルで湿式粉碎して、平均粒子径が $1.4 \mu\text{m}$ のストロンチウムフェライト磁性粉を得た。この磁性粉を炉中 980℃で1時間アニールした。得られたアニール品は、塩素を 0.055 重量%含有しており、JIS K 5101 の測定法による pH が 10.22 であった。

この磁性粉 12000 g を水と混合してパルプ濃度 25 重量%の懸濁液とし、この懸濁液を攪拌しながら、懸濁液に対する硫酸濃度が 0.10% となるように硫酸を添加し、さらに 15 分間攪拌した。その後、デカンテーションにより水洗を行い、分散剤としてサーフィノール CT 151（日信株式会社製の商品名）を、フェライト磁性粉に対して 0.25% となる量で添加し、さらに 10 分間攪拌した。ついで、脱水し、得られたケーキを減圧下で乾燥したあと、高速攪拌式解砕機で解砕して、平均粒子径が $1.4 \mu\text{m}$ のストロンチウムフェライト磁性粉を得た。得られた磁性粉を化学分析したところ 0.01 重量%を超える塩素は検出できなかった。また pH を測定したところ pH = 4.9 であった。

得られた磁性粉 136.1 g と NBR 13.5 g を、ラボプラストミル（東洋精機製作所製）に装填し、80℃の温度で10分間混練し、いったん排出したあと再び同じ条件で混練を行った。得られた混練物を6インチのロールで圧延してシート化し、これを裁断して、厚さ 3 mm で幅 2 mm × 長さ 50 mm のサンプルを数枚（親和性評価用）と、厚さ 3 mm で幅 20 mm × 長さ 50 mm のサンプル（成形品の劣化性評価用）を作成した。

親和性評価は、ずり速度（SR : Share rate）、粘度（Viscosity）、せん断応力（Share stress）をキャピログラフ（東洋精機製作所製）で測定することによって行った。測定結果を第1図に示した。第1図は、横軸にずり速度 (sec^{-1}) をとり、縦軸に粘度 (PaS) およびせん断応力 (Pa) をとって、ずり速度を変えたときの粘度とせん断応力の変化を示したものである。第1図には、対比のために、アニールされた段階の磁性粉（前記のように、塩素含有量が 0.055 重量%で

pHが10.22の磁性粉について（これを「対照例」と記す），同様の親和性評価を行った結果も併記した。

第1図の結果から，対照例のものに比べ，本例の磁性粉は，ゴムとのコンパウンド混練物において，粘度およびせん断応力がともに低い値を示しており，ゴム系バインダーとの親和性が良好であることがわかる。

成形品の劣化性評価は，シートを100℃で5日間保持したあと室温に冷却したうえ，そのシートを22mmφの筒に巻き付ける折り曲げ強度試験を行ない，シート曲面の亀裂具合を，次の3段階評価を行ったところ，本例の劣化性評価はランクAであった。これに対し，対照例のアニールされた段階の磁性粉のものではランクCであった。

A：亀裂が全く観察されない。

B：長さ3mm未満の亀裂が観察される。

C：長さ3mm以上で幅0.1mm以上の亀裂が観察される。

〔参考例〕

硫酸の添加のさいに，硫酸濃度が0.10%から0.05%となるように変更した以外は，実施例1を繰り返した。得られた磁性粉を化学分析したところ，0.01重量%を超える塩素は検出されず，粉体のpHは6.6であった。

この参考例の粉体を実施例1と同じ親和性評価試験に供し，その結果を第1図に併記した。また，この粉体を実施例1と同じ成形品の劣化性評価試験に供したところ，ランクBであった。

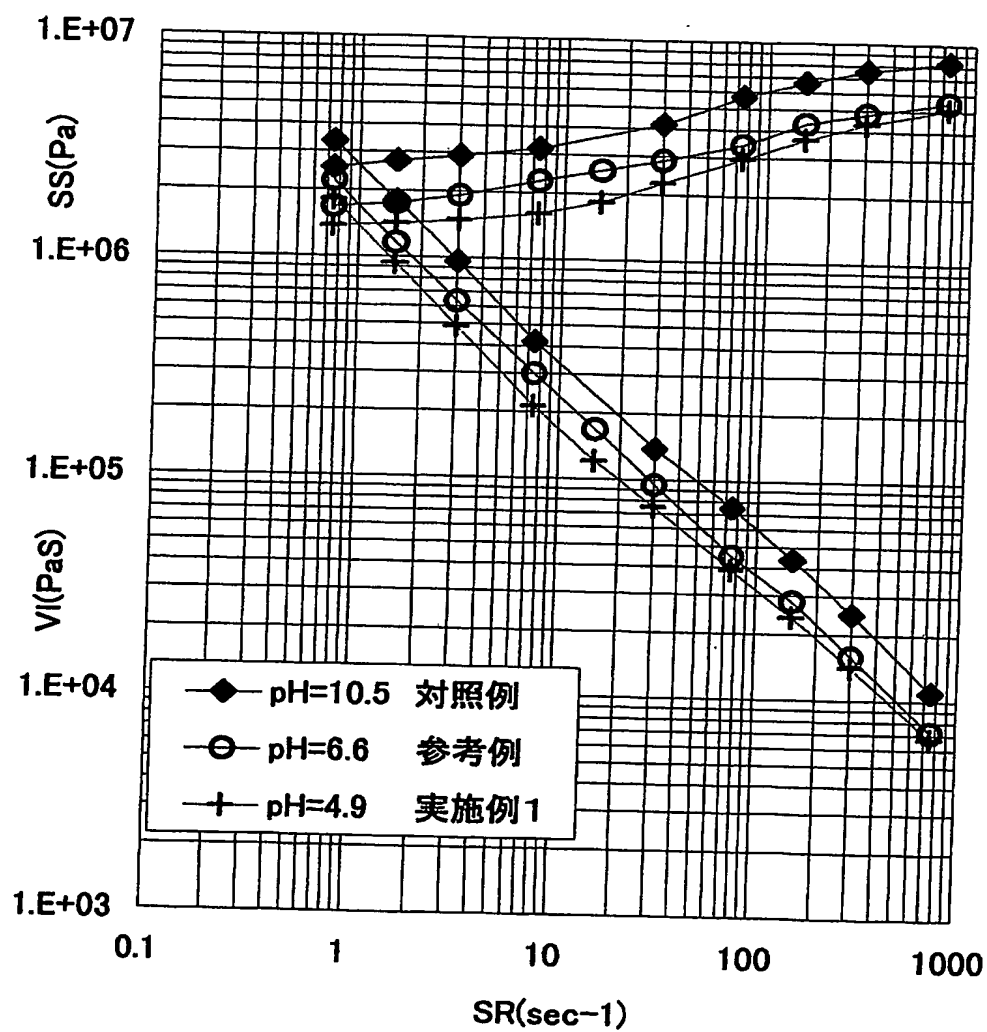
以上説明したように，本発明によると，ゴム系バインダーにたいして，非反応性・親和性に優れたフェライト磁性粉が得られ，この磁性粉を用いたゴム系ボンド磁石は，成形品の靱性に優れており，曲げ変形を受けた状態でもひび割れなどが発生しないので，ゴム系ボンド磁石の特徴である変形性を損なうことがないという優れた効果を奏する。

請求の範囲

1. アルカリ土類金属を構成成分とするフェライト磁性粉であって、塩素含有量が0.05重量%以下であり、ゴム系樹脂をバインダーとして固定されるボンド磁石用のフェライト磁性粉。
2. アルカリ土類金属を構成成分とするフェライト磁性粉であって、塩素含有量が0.05重量%以下で且つ粉体pHが6未満であり、ゴム系樹脂をバインダーとして固定されるボンド磁石用のフェライト磁性粉。
3. アルカリ土類金属を構成成分とするフェライト組成の焼成品を粉砕したあと結晶歪みを除去するためのアニール処理を行い、このアニールを経た粉体を水系媒体中に分散させて鉱酸で中和処理し、次いで分散剤を添加したあと固液分離し減圧乾燥して、塩素含有量が0.05重量%以下で粉体pHが6未満のフェライト磁性粉を製造する方法。
4. 塩素含有量が0.05重量%以下で且つ粉体pHが6未満のアルカリ土類金属を構成成分とするフェライト磁性粉をゴム系樹脂で固めたボンド磁石。

1 / 1

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01F1/117, C01G49/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01F1/117, C01G49/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-93002 A (Kawasaki Steel Corp.), 25 March, 1992 (25.03.92), Full text (Family: none)	1-4
Y	JP 2001-160506 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 12 June, 2001 (12.06.01), Par. Nos. [0002], [0009] to [0010] (Family: none)	1-4
Y	JP 5-70142 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 23 March, 1993 (23.03.93), Par. No. [0012] (Family: none)	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 March, 2004 (31.03.04)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001578

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 57-82195 A (Tohoku Kinzoku Kogyo Ltd.), 22 May, 1982 (22.05.82), Full text & SE 8106657 A & FR 2493830 A & GB 2089781 A & DE 3144846 A & US 4455179 A & US 4537645 A & IT 1168060 A	3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/117, C01G 49/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/117, C01G 49/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 4-93002 A (川崎製鉄株式会社) 1992. 03. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-4
Y	J P 2001-160506 A (同和鉱業株式会社) 2001. 06. 12 段落番号【0002】、【0009】-【0010】 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 正文

5 R

3142

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-70142 A (株式会社村田製作所) 1993. 03. 23, 段落番号【0012】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 57-82195 A (東北金属工業株式会社) 1982. 05. 22, 全文 & SE 8106657 A & FR 2493830 A & GB 2089781 A & DE 3144846 A & US 4455179 A & US 4537645 A & IT 1168060 A	3